

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-206694
(P2000-206694A)

(43) 公開日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	FI	ナット・ド(参考)
G 03 F 7/038	6 01	G 03 F 7/038	6 01 2 H 0 2 5
7/004	5 01	7/004	5 01
7/033		7/033	
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	6 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平11-37847	(71) 出願人	000220239
(22) 出願日	平成11年2月16日(1999.2.16)	東京応化工業株式会社	
(31) 優先権主張番号	特願平10-319845	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東	
(32) 優先日	平成10年11月10日(1998.11.10)	京田 葵夫	
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東	
		京応化工業株式会社内	
		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東	
		京応化工業株式会社内	
(74) 代理人	100071825	弁護士 阿部 明 (外1名)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型レジスト組成物

(57) 【要約】
【課題】 A r F エキシマレーザ光に対して透明性が
高く、高解像性を有するとともに、膨潤がなく、かつ断
面形状が垂直なレジストパターンを与える化学増感型の
ネガ型レジスト組成物を提供する。
【解決手段】 (A) 放射線の照射により酸を発生する
化合物と、(B) 酸により脱水してエスチルを形成する
ことによりアルカリ不溶性となる樹脂とを含有する
ネガ型レジスト組成物とする。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B) 酸によりアルカリ不溶性になる樹脂とを含有するアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物において、(B) 成分として、分子内に、たがいに反応してエスチルを形成する2種の官能基を有し、これらが酸により脱水してエスチルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂を用いたことを特徴とするネガ型レジスト組成物。
- 【請求項2】 (B) 成分が、樹脂主骨格の両側に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシアルキル基及びカルボン酸エスチル基の少なくとも一方とを有する樹脂である請求項1記載のネガ型レジスト組成物。
- 【請求項3】 (B) 成分が、 α ・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸及び α ・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエスチルの中から選ばれた少なくとも1種のモノマーの重合体である請求項2記載のネガ型レジスト組成物。
- 【請求項4】 (B) 成分が、 α ・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸と α ・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエスチルとの重合体である請求項3記載のネガ型レジスト組成物。
- 【請求項5】 (B) 成分が、(a) α ・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸及び α ・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエスチルの中から選ばれた少なくとも1種のモノマーと、(b) 他のエチレン性不飽和カルボン酸及びエチレン性不飽和カルボン酸エスチルの中から選ばれた少なくとも1種のモノマーとの重合体である請求項2記載のネガ型レジスト組成物。
- 【請求項6】 (b) 成分が、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエスチル及びメタクリル酸アルキルエスチルの中から選ばれた少なくとも1種である請求項5記載のネガ型レジスト組成物。
- 【請求項7】 さらに、(C) 成分として架橋剤を含有してなる請求項1ないし6のいずれかに記載のネガ型レジスト組成物。
- 【請求項8】 (C) 成分が、ヒドロキシ基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素、その含酸素誘導体及びアミノ基の水素原子がヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換されたアミンの中から選ばれた少なくとも1種である請求項7記載のネガ型レジスト組成物。
- 【請求項9】 (C) 成分がテトラキスアルコキシメチルグリコールウルルである請求項8記載のネガ型レジスト組成物。
- 【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な化学増感型のネガ型レジスト組成物、さらに詳しくは、A r F エキシマレーザ光に対して透明性が高く、高解像性を有す

(2) 特開2000-206694

とともに、膨潤がなく、かつ断面形状が垂直なレジストパターンを与えるネガ型レジスト組成物に関するものである。
【従来の技術】 これまで、酸発生剤とノボラック樹脂やポリヒドロキシステレンなどのアルカリ可溶性樹脂とメラミン樹脂や尿素樹脂などのアミノ樹脂との組合せを露光剤がアルカリ不溶性となるための基本成分として含む化学増感型のネガ型レジストは知られている(例えば、特公平8-3635号公報など)。このようなネガ型レジストは、放射線の照射により生じた酸の作用により、アルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂が架橋反応を起こし、露光部分をアルカリ不溶性に炭化させ、未露光部分をアルカリで溶解して、ネガ型のパターンを形成させるものである。
【0003】 このような酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂との組合せからなる化学増感型のネガ型レジストは、1線やK r F エキシマレーザ光(248nm)を光源とするプロセスには十分使用しうるが、近年半導体素子の高集積化に対応すべく開発されたA r F 用のレジストとしては、必ずしも満足しうるものとはいえない。
【0004】 ところで、A r F 用ネガ型レジストについては、これまで、例えば(1) 5・メチレン・ビシクロ[2.2.1]-2・ヘプタンとマレイン酸との重合体であって、マレイン酸部分の片方のカルボキシ基をエスチル化したものを基材樹脂成分とし、これに脂肪族環状多環アルコールからなる架橋剤と酸発生剤を配合したA r F 用ネガ型レジスト[「ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(J. Photopolym. Sci. Tech.)」, 第10巻, 第4号, 第579-584ページ(1997年)]、(2) エポキシ基を有する炭状炭化水素基をエスチル部分に有するアクリル酸エスチルとカルボキシ基を有する炭状炭化水素基をエスチル部分に有するアクリル酸エスチルとの重合体を基材樹脂成分とし、これに上記と同様の架橋剤と酸発生剤を配合したA r F 用ネガ型レジスト[「ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(J. Photopolym. Sci. Tech.)」, 第11巻, 第3号, 第507-512ページ(1998年)]、(3) ヒドロキシル基を有する炭状炭化水素基をエスチル部分に有するアクリル酸エスチルとカルボキシ基を有する炭状炭化水素基をエスチル部分に有するアクリル酸エスチルとの重合体を基材樹脂成分とし、これに上記と同様の架橋剤と酸発生剤を配合したA r F 用ネガ型レジスト[「SPIE Advances in Resist Technology and Processing XIV」, 第3333巻, 第417-424ページ(1998年)]が提案されている。

【0005】これらのA_rF_n用ネガ型レジストは、基材
樹脂成分のA_rF_nエキソレーザー光に対する透過性を
高めるために、アルカリ可溶性とするためにカルボキ
シ基含有量が増え、多量式炭化水素基を樹脂中に導入し
た点、及び架橋を行わせるためにエポキシ基やアルコー
ル性水酸基を樹脂中に導入した点に主な特徴がある。

【0006】しかしながら、このような組成のネガ型レ
ジストにおいては、A_rF_nエキソレーザー光により段
造の下に架橋剤と基材樹脂成分とのエスナル又はエー
テル結合の結果、ネガ型のパターンを形成しうるもの
の、露光部分で架橋剤のカルボキシル基やアルコール性
水酸基が残存するため、これらがアルカリ現像時に溶解
し、欠みを帯びたレジストパターン形状となるといっ
たことがある。

【0007】現像が解決しようとする課題】本発明は、このような
事情のもとで、A_rF_nエキソレーザー光に対して透明
性が高く、高解像性を有するとともに、溶解がなく、か
つ断面形状が垂直なレジストパターンを与える化学増
強型のネガ型レジスト組成物を提供することを目的とし
てなされたものである。

【0008】【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好
ましい性質を有するネガ型レジスト組成物を開発すべく
鋭意研究を重ねた結果、酸発生剤と酸によりアルカリ不
溶性となる樹脂とを含有する組成物において、上記樹脂
として、分子内に、たがいに反応してエスナルを形成し
うる2種の官能基を有し、これが酸により脱水してエス
ナルを形成し、アルカリ不溶性となる樹脂を用いること
により、樹脂中に架橋剤のアルカリ性水酸基、カルボキ
シル基、カルボン酸エスナル基が残存しにくくなるの
で、溶解の少ないレジストパターンが得られ、その目的
を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明
を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(A) 放射線の照射
により酸を発生する化合物と、(B) 酸によりアルカリ
不溶性となる樹脂とを含有するアルカリ現像可能なネガ
型レジスト組成物において、(B) 成分として、分子内
に、たがいに反応してエスナルを形成しうる2種の官能
基を有し、これが酸により脱水してエスナルを形成する
ことによりアルカリ不溶性となる樹脂を用いたことを特
徴とするネガ型レジスト組成物を提供するのである。

【0010】【発明の要旨】本発明のネガ型レジスト組成物に
おける(A)成分の放射線の照射により酸を発生する化
合物(以下、酸発生剤という)としては、従来化学増
強型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の
酸発生剤の中から適宜選択して用いることができるが、
特にアルキル又はハロゲン置換アルキルホルボン酸イ
オンをアニオンとして含むオニウム塩が好適である、この

オニウム塩のカチオンとしては、例えばメチル基、エチ
ル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、
などの低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基など
の低級アルコキシ基などで置換されていてもよいエニ
ルイオンやスルホニウムイオンなどやジメチル(4-ヒ
ドロキシベンチル)スルホニウムが好ましく挙げられ
る。

【0011】一方、アニオンは、炭素数1〜10程度の
アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置
換されたフルオロアルキルホルボン酸イオンが好まし
く、そして、炭素数が低くなるほど、またフッ素化率
(アルキル基中のフッ素原子の割合)が小さくなるほど、
スルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数
1〜5のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置
換されたフルオロアルキルホルボン酸イオンが好まし
い。

【0012】このようなオニウム塩の例としては、ジフ
エニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート
又はノナフルオロオクタンスルホネート、ビス(4-
t-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメ
タンスルホネート又はノナフルオロオクタンスルホネ
ート、トリフェニルホルモニウムトリフルオロメタンス
ルホネート又はノナフルオロオクタンスルホネート、トリ
(4-メチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメ
タンスルホネート又はノナフルオロオクタンスルホネ
ート、ジメチル(4-ヒドロキシベンチル)スルホニウ
ムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロ
オクタンスルホネートなどが挙げられる。本発明におい
ては、この(A)成分の酸発生剤は1種用いてもよいし、
2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0013】本発明のネガ型レジスト組成物において
は、(B)成分として、分子内に、たがいに反応してエ
スナルを形成しうる2種の官能基を有し、これが前記
(A)成分の酸発生剤より発生した酸の作用により、脱
水してエスナルを形成することによりアルカリ不溶性と
なる樹脂が用いられる。ここのうち、たがいに反応して
エスナルを形成しうる2種の官能基とは、例えばカルボ
ン酸エスナルを形成するための、水酸基とカルボキシ
基又はカルボン酸エスナルのようなものを意味する。換
言すればエスナルを形成するための2種の官能基であ
る。このような樹脂としては、例えば樹脂主骨格の両端
に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基及びカル
ボン酸エスナル基の少なくとも一方を有するものが好
ましい。

【0014】このような樹脂の例としては、(1) α-
(ヒドロキシアルキル)アクリル酸及びα-(ヒドロキ
シアルキル)アクリル酸アルキルエスナルの中から選ば
れる少なくとも1種のモノマーの重合体(単独重合体又
は共重合体)、及び(2) (a) α-(ヒドロキシアル
キル)アクリル酸及びα-(ヒドロキシアルキル)ア

クリル酸アルキルエスナルの中から選ばれる少なくとも1
種のモノマーと、(b) 他のエチレン性不飽和カルボン
酸及びエチレン性不飽和カルボン酸エスナルの中から選
ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体などが好
ましく挙げられる。

【0015】上記(1)の重合体としては、α-(ヒド
ロキシアルキル)アクリル酸とα-(ヒドロキシアルキ
ル)アクリル酸アルキルエスナルとの共重合体がありま
す。また、(2)の共重合体としては、(b)成分の他
のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カル
ボン酸エスナルとして、アクリル酸、メタクリル酸、ア
クリル酸アルキルエスナル及びメタクリル酸アルキルエ
スナルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたものが
好ましい。

【0016】前記α-(ヒドロキシアルキル)アクリル
酸やα-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエ
スナルにおけるヒドロキシアルキル基の例としては、ヒ
ドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシ
n-プロピル基、ヒドロキシブチル基などの低級アルキ
ル基が挙げられる。これらの中でもエスナルの形成
しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基
が好ましい。

【0017】また、α-(ヒドロキシアルキル)アクリ
ル酸アルキルエスナルのアルキルエスナル部分のアルキ
ル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、
n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘ
プチル基、n-オクチル基などの低級アルキル基、ヒ
ドロキシ[2, 2, 1]ヘプタール基、ホルニール基、アダ
マンタン基、ラトラジック[4, 4, 0, 1⁺, 1⁺, 1⁺]
[5, 2, 1, 0⁺, 9]ア
ジマンタン基などの環かけ型多環式炭化水素基などが挙げ
られる。エスナル部分のアルキル基が多環式炭化水
素基の場合は、副ドライエテンジック性を高めるのに有効
である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エ
チル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基の
場合、エスナルを形成するアルコール成分として、安価
で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。

【0018】低級アルキルエスナルの場合は、カルボキ
シル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエスナル化が

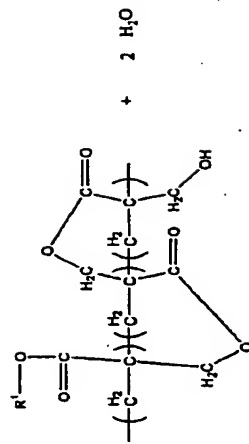
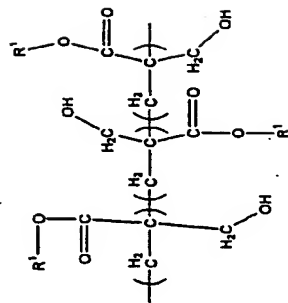
起こるが、環かけ型多環式炭化水素基とのエスナルの
場合は、そのようなエスナル化が起こりにくい。そのた
め、環かけ型多環式炭化水素基とのエスナルを樹脂中
に導入する場合、同時に樹脂両端にカルボキシル基があ
ると好ましい。

【0019】一方、前記(2)の樹脂における(b)成
分の他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽
和カルボン酸エスナルの例としては、アクリル酸、メタ
クリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン
酸、これらの不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロ
ピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル
エスナルなどのアルキルエスナルなど
である。また、エスナル部分のアルキル基として、
ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタール基、ホルニール基、
アダマンタン基、ラトラジック[4, 4, 0, 1⁺, 1⁺, 1⁺]
[5, 2, 1, 0⁺, 9]
アジマンタン基などの環かけ型多環式炭化水素基を有
するアクリル酸又はメタクリル酸のエスナルも用いるこ
とができる。これらの中で、安価で容易に入手できるこ
とから、アクリル酸及びメタクリル酸のメチル、エチ
ル、プロピル、n-ブチルエスナルなどの低級アルキル
エスナルが好ましい。

【0020】前記(2)の樹脂においては、(a)成分
のモノマーから誘導される単位と(b)成分のモノマー
から誘導される単位との割合は、重量比で20:80な
いし90:10の範囲、特に50:50ないし85:15
の範囲が好ましい。両端の割合が上記範囲にあれば、
分子内又は分子間でエスナルを形成しやすく、良好
なレジストパターンが得られる。

【0021】次に、この(B)成分の樹脂が酸の作用に
より、分子内で脱水してエスナルを形成する反応、及び
分子間でエスナルを形成する反応について、具体例を挙
げて説明する。

【0022】前記(1)の単重合体又は共重合体の場
合
(イ) 分子内エスナル形成
化学反応式
【化1】



(式中のRは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、フェニル基、ベンジル基などであり、異なる分子内の各Rは同一であってよいし、異なってもよい)で示されるように、酸により分子内でエステル化反応を起こし、環状エステルを形成する。

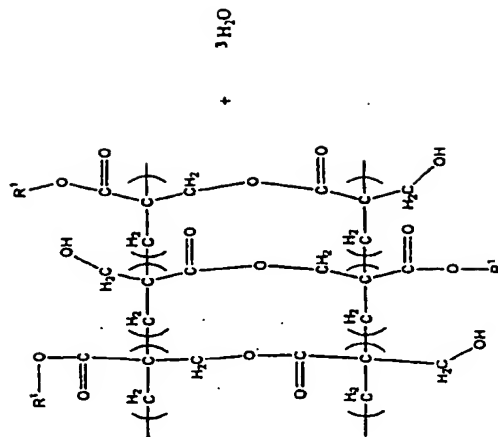
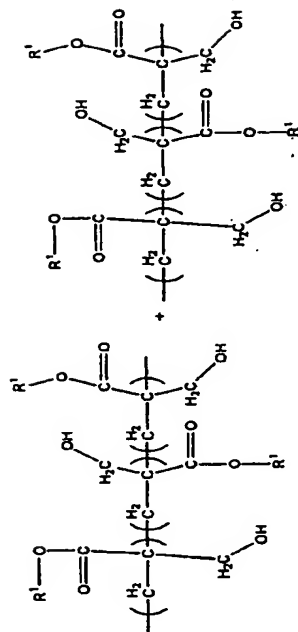
(7)

【0023】(ロ) 分子間エステルの形成

化学反应式

【化2】

【1】デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基であ 30



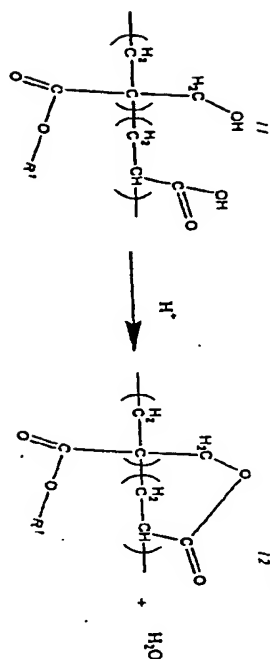
(式中のR'は前記と同じ意味をもつ)で示されるよう

に、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エステル

【423】

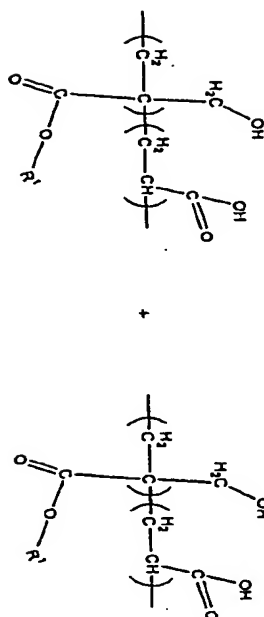
【0024】前記(2)の共重合体の場合 40

40



(式中の R' は前記と同じ意味をもつ) で示されるように、酸により分子内でエステル化反応を起こし、環状エステルを形成する。

* [0025] (=) 分子間エステルの形成
化学反応式
[化4]



ルを形成する。本発明においては、この (B) 成分の樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。(B) 成分の樹脂の重量平均分子量は2,000~20,000、好ましくは4,000~15,000である。

[0026] 本発明組成物においては、前記 (A) 成分と (B) 成分のみで、本ガ型のレジストパターンを形成できるが、(B) 成分の分子内又は分子間エステル基形成に加えて、(B) 成分と (C) 成分のエステル基形成により、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパターンの形状や解像性や耐ドライエッチング性を向上させる目的で、所望により、(C) 成分として架橋剤を含有させることができる。

[0027] この架橋剤としては特に制限はなく、従来化学増粘型の本ガ型レジストにおいて使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この架橋剤の例としては、(1) 2,3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルホルムラン、2-ヒドロキシ-5,6-ビス(ヒドロキシメチル)ホルムラン、ジクロヘキシルトリシロロチカン、2-メチル-2-ブタジノール、1,4-ジオキサン-2,3-ジオール、1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシ基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状又は水素又はその含酸素誘導体、及び(2) メラミン、テトラアミン、ペンタアミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウルルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物。具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスメトキシメチル尿素、ビスメトキシメチルビスメトキシエチレン尿素、テトラキスマチルグリコールウルル、テトラキスマチルグリコールウルルなどを挙げることができるが、例に好ましいのはテトラキスマチルグリコールウルルである。本発明においては、この (C) 成分の架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0028] 本発明組成物においては、前記 (A) 成分は、(B) 成分100重量部に対し、0.5~30重量部の割合で配合するのが好ましい、この量が0.5重量部未満では像形成がなされない、30重量部を超えると均一な溶液になりにくく、保存安定性が低下する。像形成性及び保存安定性などを考慮すると、この (A) 成分は1~10重量部の割合で配合するのが好ましい。

[0029] また、所望により用いられる (C) 成分は、(B) 成分100重量部に対し、1~50重量部の割合で配合するのが好ましい、この量が1重量部未満では架橋密度の向上効果が十分に現れられない、50重

量部を超えると均一な溶液になりにくく、保存安定性が低下する。架橋密度の向上効果及び保存安定性などを考慮すると、この (C) 成分は5~20重量部の割合で配合するのが好ましい。

[0030] 本発明組成物は、その使用に当たっては上記成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、2-ヘキサノールのケトン類：エチルシロリコール、エチルシロリコールモノアセテート、ジエチルシロリコール、ジエチルシロリコールモノアセテート、プロピルシロリコール、ジプロピルシロリコールモノアセテート、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノペンチルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビシメチル、ヒルビシメチル、メトキシプロピシメチル、エトキシプロピシメチルなどのエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

[0031] 本発明組成物には、さらに所望により溶解性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的増粘剤、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの使用されているものを低添加含有させることができる。

[0032] 本発明組成物の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、レジスト組成物の溶液をスピンコートで塗布し、乾燥して乾膜を形成させ、これに短小波長露光装置などにより、AUVエッチャー光などを所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。ないでこれを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な凹版を得ることができる。

[0033] 本発明の化学増粘型の本ガ型レジスト組成物が適用される基板としては特に制限はなく、従来本ガ型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコンウエーハ、有機系又は無機系の反射防止膜が設けられたシリコンウエーハ、ガラス基板などのいずれでもよい。

[0034] 本発明の効果が本ガ型レジスト組成物は、化学増粘型であって、AUVエッチャー光に対して透明性が高く、高解像性を有するとともに、露光がなく、

(式中の R' は前記と同じ意味をもつ) で示されるよう

50 に、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エス

かつ断面形状が垂直なレジストパターンを形成することができ、

【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0036】実施例1

α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル単量重合体(重合体1)の製造

α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル3.2、5g(1.0、2.5ml)をテトラヒドロフラン200gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1.62gを加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加し、重合体を析出させる操作を2回繰り返した。このようにして得られた重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル単量重合体を得た。この重合体の収量は2.0、5gであり、重量平均分子量は12500で、分散度は2.1であった。

【0037】実施例2

α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸とα-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルとの共重合体(重合体2)の製造

α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸5.1g(0.05モル、全モノマーに対するモル%は20モル%)及びα-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル2.6、0g(0.20モル、全モノマーに対するモル%は80モル%)をテトラヒドロフラン200gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1.62gを加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸とα-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルとの共重合体を得た。この共重合体の収量は2.3、0gであり、重量平均分子量は13500で、分散度は2.2であった。

【0038】実施例3

α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体(重合体3)の製造

α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル2.6、0g(0.2モル、全モノマーに対するモル%は80モル%)及びメタクリル酸4.3g(0.05モル、全モノマーに対するモル%は20モル%)をテトラヒドロフラン200gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1.62gを加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このよ

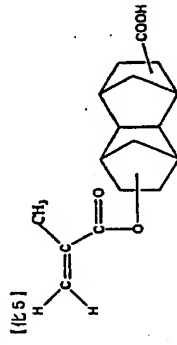
うにして、α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は19.0gであり、重量平均分子量は15500で、分散度は1.9であった。

【0039】実施例4

α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルとメタクリル酸カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,6}.1^{3,10}]ドデシルエステルとの共重合体(重合体4)の製造

製造例3において、メタクリル酸4.3gの代わりに、

式



で置換されるメタクリル酸カルボキシテトラシクロ

【4.4.0.1^{2,6}.1^{3,10}】ドデシルエステル14.5g(0.05モル)を用いた以外は、製造例3と同様に、α-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルと上記化合物との共重合体を得た。この共重合体の収量は2.2gであり、重量平均分子量は14000で、分散度は1.8であった。

【0040】比較製造例1

メタクリル酸とヒドロキシエチルとメタクリル酸との共重合体(重合体5)の製造

メタクリル酸とヒドロキシエチル2.6、0g(0.2モル、全モノマーに対するモル%は80モル%)及びメタクリル酸4.3g(0.05モル、全モノマーに対するモル%は20モル%)をテトラヒドロフラン200gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル1.62gを加え、70℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加して重合体を析出させ、得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、メタクリル酸とヒドロキシエチルとメタクリル酸との共重合体を得た。この共重合体の収量は2.0、0gであり、重量平均分子量は11000で、分散度は1.75であった。

【0041】比較製造例2

メタクリル酸とヒドロキシエチルとメタクリル酸カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,6}.1^{3,10}]ドデシルエステルとの共重合体(重合体6)の製造

比較製造例1において、メタクリル酸4.3gの代わりに、メタクリル酸カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,6}.1^{3,10}]ドデシルエステル14.5g(0.05モル)を用いた以外は、比較製造例1と同様に、得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このよ

の共重合体を得た。この共重合体の収量は14.0gであり、重量平均分子量は16000で、分散度は2.0であった。

【0042】実施例1

製造例1で得た重合体(重合体1)100重量部、トリフェニルホウミウムトリフルオロメタンスルホネート3重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル70重量部に溶解してネガ型レジスト溶液を得た。次に、このレジスト溶液をスピンナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で120℃で90秒間乾燥(プリバーク)することにより、膜厚0.5μmのレジスト層を形成した。次に、ArF露光装置(ニコン社製)により、ArFエキシマレーザー光(193nm)を選択的に照射した。このうち、30分間加熱(PEB)処理し、次に、2.38重量%テトラメチルアモニウムヒドロキシ水溶液で65秒間パドル洗浄し、30秒間水洗して乾燥した。このような操作で、0.50μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定したところ、100mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、断面のないレジストパターンであった。

【0043】実施例2

実施例1において、重合体1を同量の重合体2に代えた以外は製造例1と同様にネガ型レジスト溶液を調製し、次に、製造例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で、0.40μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定したところ、70mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、断面のないレジストパターンであった。

【0044】実施例3

実施例1において、重合体1を同量の重合体3に代えた以外は製造例1と同様にネガ型レジスト溶液を調製し、次に、製造例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で、0.30μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定したところ、68mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、断面のないレジストパターンであった。

【0045】実施例4

実施例1において、さらに架橋剤としてテトラキスメチルグリコールを10重量部配合した以外は製造例1においてネガ型レジスト溶液を調製し、次に、製造例1においてプリバークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90秒間とした以外は同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で、0.30μmのレジストパターン

ンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定したところ、90mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、断面のない台形状のレジストパターンであった。

【0046】実施例5

実施例2において、さらに架橋剤としてテトラキスメチルグリコールを10重量部配合してネガ型レジスト溶液を調製し、次に、製造例2においてプリバークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90秒間とした以外は同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で、0.20μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定したところ、40mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、断面のない垂直なレジストパターンであった。

【0047】実施例6

実施例3において、さらに架橋剤としてテトラキスメチルグリコールを10重量部配合してネガ型レジスト溶液を調製し、次に、製造例3においてプリバークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90秒間とした以外は同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で、0.18μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定したところ、40mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、断面のない垂直な柱状で良好なレジストパターンであった。

【0048】実施例7

実施例1において、重合体1を同量の重合体4に代え、さらに架橋剤としてテトラキスメチルグリコールを10重量部配合した以外は製造例1と同様にネガ型レジスト溶液を調製し、次に、製造例4と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で、0.20μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定したところ、35mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、断面のないレジストパターンであった。

【0049】実施例8

製造例1で得た重合体100重量部、トリフェニルホウミウムトリフルオロメタンスルホネート3重量部、テトラキスメチルグリコール10重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル500重量部に溶解してネガ型レジスト溶液を得た。次に、このレジスト溶液をスピンナーを用いてシリコンウエーハ上に

塗布し、ホットプレート上で100℃で90秒間乾燥（ブレーク）することにより、膜厚0.5μmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置（ニコン社製）により、ArFエキシマレーザー（193nm）を選択的に照射したのち、120℃、90秒間PEU処理し、次いで、2.38重量%デトラチルアジモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間パターラッシュし、30秒間水洗して乾燥した。このような操作で0.20μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²（エネルギー量）単位で測定したところ、3.2mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察したところ、膨潤しない直直性の極めて高い良好なレジストパターンであった。

【0050】比較例1

実施例1において、重合体1を同量の重合体5に代えた以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で得られたレジストパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察したところ、膨潤した上にレジストパターンがなかったものであった。

【0051】比較例2

実施例4において、重合体1を同量の重合体5に代えた以外は実施例4と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例4と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.18μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²（エネルギー量）単位で測定したところ、5.0mJ/cm²であった。しかし、そのレジストパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察したところ、膨潤したレジストパターン部分が横に突き出た不良なレジストパターンであった。

【0052】比較例3

実施例1において、重合体1を同量の重合体6に代え、さらに架橋剤としてデトキスチキシメチルグリコールリルを10重量部配合した以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例4と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で0.25μmのレジストパターンが形成され、その際の露光時間を感度としてmJ/cm²（エネルギー量）単位で測定したところ、7.0mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察したところ、膨潤したレジストパターンであった。

フロントページの続き

(72)発明者 藤村 信史
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化学工業株式会社内

Ｆターム(参考) 21025 A000 A001 A002 A003 A016
A004 A008 A001 BE00 BE07
G013 G014 G041 G043 G045
G052 G017